

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-279964

(P2002-279964A)

(43)公開日 平成14年9月27日(2002.9.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
H 0 1 M 2/26		H 0 1 M 2/26	B 5 H 0 2 2
4/32		4/32	5 H 0 2 8
10/30		10/30	Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-79137(P2001-79137)

(22)出願日 平成13年3月19日(2001.3.19)

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 河井 裕樹

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

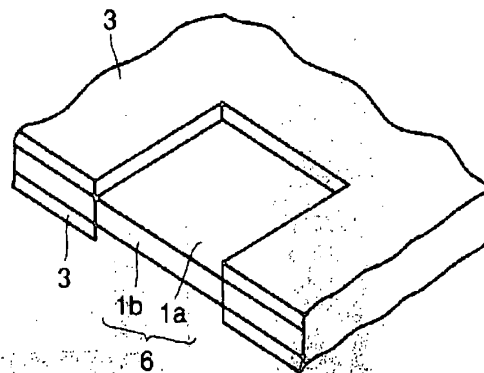
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ二次電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 正極の導電性基板に集電体を直接する溶接する方式における導電性基板と集電体との接続強度が向上されたアルカリ二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 三次元構造を持つ導電性基板6と、前記導電性基板6の表面に存在する集電体溶接領域と、前記導電性基板6に少なくとも前記集電体溶接領域を除いて保持される活物質含有合剤3と、前記集電体溶接領域に活物質含有合剤保持領域から離れた状態で溶接される集電体2と、前記集電体2と前記活物質含有合剤保持領域3との間に存在する導電性基板露出部と、少なくとも前記導電性基板露出部を被覆する導電性の補強材5を含む正極12と、負極とを具備することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 三次元構造の導電性基板と、前記導電性基板の表面に存在する集電体溶接領域と、前記導電性基板に少なくとも前記集電体溶接領域を除いて保持される活物質含有合剤と、前記集電体溶接領域に活物質含有合剤保持領域から離れた状態で溶接される集電体と、前記集電体と前記活物質含有合剤保持領域との間に存在する導電性基板露出部と、少なくとも前記導電性基板露出部を被覆する導電性の補強材とを含む正極と、負極とを具備することを特徴とするアルカリ二次電池。

【請求項2】 前記補強材は、導電性粉末及び融解した熱可塑性樹脂を含むスラリーを少なくとも前記導電性基板露出部に塗布することにより得られることを特徴とする請求項1記載のアルカリ二次電池。

【請求項3】 正極と、負極とを備えるアルカリ二次電池の製造方法において、三次元構造の導電性基板に活物質含有合剤を保持させて合剤保持基板を得る工程と、前記合剤保持基板の前記活物質含有合剤の一部を超音波振動により除去し、前記合剤保持基板の表面に集電体溶接領域を形成する工程と、前記集電体溶接領域に集電体を合剤保持領域から離し、前記集電体と前記合剤保持領域の間に導電性基板露出部を設けた状態で溶接する工程と、少なくとも前記導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆する工程とを具備する方法により前記正極を作製することを特徴とするアルカリ二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ二次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯用電子機器に用いられる電源として、ニッケルカドミウム蓄電池やニッケル水素蓄電池などに代表される密閉型アルカリ蓄電池が多用されている。この密閉型アルカリ蓄電池の正極は、ニッケル製発泡基板のような三次元構造を有する導電性基板と、前記導電性基板に保持され、かつ活物質として水酸化ニッケルを含む合剤とを備えるものである。

【0003】正極の集電方法としては、以下に説明する二通りの方法が知られている。

【0004】第1の方法は、導電性基板の一辺に沿って帯状のリードを溶接し、この帯状リードに集電体を溶接するものである。この方法によると、正極と集電体との接続強度が高くなり、また集電効率に優れるものの、帯状リードが溶接されている箇所には合剤を保持させることができないために十分な容量が得られないという問題点がある。

【0005】第2の方法は、導電性基板に合剤を保持させた後、この合剤の一部を超音波振動などの物理的な手

法により除去し、露出した導電性基板に集電体を溶接する方法が挙げられる。第2の方法により得られる正極の一例を図6、7に示す。この正極は、導電性基板と、導電性基板の両面に存在する集電体溶接領域31と、前記導電性基板に少なくとも集電体溶接領域31を除いて保持される合剤32と、一方の集電体溶接領域31に溶接され、帯状金属板からなる集電体33とを備える。

【0006】第2の方法によると、導電性基板に占める集電体溶接領域31の割合、つまり正極中に占める合剤非保持領域の割合を第1の方法に比べて小さくすることができ、二次電池の容量を高くすることが可能である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、集電体溶接領域31を形成するために行われる超音波振動除去は、導電性基板にひび割れを生じさせるなどの損傷を与えるため、導電性基板と集電体との接続強度が低下し、アルカリ二次電池を製造する際のハンドリング等により図8に示すように正極が集電体溶接領域31から千切れることがある。特に、正極の活物質充填密度を高くするために導電性基板の目付け量を低くすると、接続強度の低下が顕著に生じる。

【0008】本発明は、正極の導電性基板に集電体を直接する溶接する方式における導電性基板と集電体との接続強度が向上されたアルカリ二次電池及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係るアルカリ二次電池は、三次元構造の導電性基板と、前記導電性基板の表面に存在する集電体溶接領域と、前記導電性基板に少なくとも前記集電体溶接領域を除いて保持される活物質含有合剤と、前記集電体溶接領域に活物質含有合剤保持領域から離れた状態で溶接される集電体と、前記集電体と前記活物質含有合剤保持領域との間に存在する導電性基板露出部と、少なくとも前記導電性基板露出部を被覆する導電性の補強材とを含む正極と、負極とを具備することを特徴とするものである。

【0010】本発明に係るアルカリ二次電池の製造方法は、正極と、負極とを備えるアルカリ二次電池の製造方法において、三次元構造の導電性基板に活物質含有合剤を保持させて合剤保持基板を得る工程と、前記合剤保持基板の前記活物質含有合剤の一部を超音波振動により除去し、前記合剤保持基板の表面に集電体溶接領域を形成する工程と、前記集電体溶接領域に集電体を合剤保持領域から離し、前記集電体と前記合剤保持領域の間に導電性基板露出部を設けた状態で溶接する工程と、少なくとも前記導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆する工程とを具備する方法により前記正極を作製することを特徴とするものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係るアルカリ二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータと、アルカリ電解液とを備えるものである。

【0012】以下、正極、負極、セパレータ及びアルカリ電解液について説明する。

【0013】1) 正極

この正極は、三次元構造の導電性基板と、前記導電性基板の両面に存在する集電体溶接領域と、前記導電性基板に少なくとも前記集電体溶接領域を除いて保持される活物質含有合剤と、一方の集電体溶接領域に活物質含有合剤保持領域から離した状態で溶接される集電体と、前記集電体と前記活物質含有合剤保持領域との間に存在する導電性基板露出部と、少なくとも前記導電性基板露出部を被覆する導電性の補強材とを備えるものである。

【0014】なお、他方の集電体溶接領域は、集電体を抵抗溶接する際に使用する溶接電極の設置面として使用することができる。

【0015】前記三次元構造を持つ導電性基板としては、例えば、焼結金属繊維基板、発泡形状を有するもの、フェルト形状を有するもの等、孔が三次元的に配列されている導電性基板を挙げることができる。また、三次元構造を持つ導電性基板は、例えば、ニッケル、ステンレス、ニッケルメッキが施された金属から形成することができる。

【0016】三次元構造を持つ導電性基板の目付け量は、 400 g/m^2 以下にすることが望ましい。目付け量が 400 g/m^2 を超えると、高い活物質充填密度を得られなくなる恐れがある。目付け量が小さい方が高い活物質充填密度を得られやすいものの、合剤保持基板から合剤を例えば超音波振動により除去する際に導電性基板が受ける損傷が大きくなる傾向があるため、導電性基板露出部を補強材で被覆しても溶接強度の向上と内部インピーダンスの低下を達成できなくなる可能性がある。よって、目付け量は、 $300\sim400\text{ g/m}^2$ の範囲内にすることがより好ましい。

【0017】三次元構造を持つ導電性基板の多孔度は、 $96\sim98\%$ の範囲内にすることが好ましい。

【0018】前記活物質としては、例えば、水酸化ニッケルを含有する粒子を使用することができる。水酸化ニッケル含有粒子としては、亜鉛及びコバルトから選ばれる1種以上の金属が共晶された水酸化ニッケル粒子か、あるいは無共晶の水酸化ニッケル粒子を用いることができる。

【0019】活物質含有合剤には、結着剤を含有させることができる。前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等を挙げることができる。

【0020】集電体としては、少なくとも表面がニッケ

ルから形成されているものが好ましい。かかる集電体としては、例えば、ニッケル板、ニッケルメッキが施されている銅板(NPS板)を挙げることができる。

【0021】導電性基板露出部のみを導電性補強材で被覆する構成にしても導電性基板と集電体との接続強度を向上し、かつインピーダンスを低下させることが可能であるが、導電性基板露出部と併せて、他方の集電体溶接領域の少なくとも一部を導電性補強材で被覆することが好ましい。このような構成にすることによって、接続強度をさらに向上することができると共に、インピーダンスをより低くすることができる。

【0022】導電性の補強材は、金属、炭素材料、合金及び導電性樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種類の導電性成分を含有することが望ましい。金属としては、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルを挙げることができる。炭素材料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。一方、合金としては、ハンダのような低融点合金を挙げることができる。特に、導電性成分としては、金属、炭素材料が好ましい。金属及び炭素材料のうち少なくとも一方を含有する導電性の補強材は、ハンダを含有する導電性補強材に比べて、導電性基板露出部を被覆する際に正極と与える熱影響と、充放電反応中の副反応とを少なくすることができる。

【0023】金属及び炭素材料のうち少なくとも一方を含有する導電性の補強材は、例えば、以下の(a)または(b)に説明する方法により形成される。

【0024】(a)金属粉末及び炭素材料粉末のうち少なくとも一方の導電性粉末を、融解した熱可塑性樹脂に分散させ、得られたスラリーを少なくとも導電性基板露出部に塗布した後、固体状に変換することにより、少なくとも導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆する。

【0025】(b)接着剤もしくは樹脂を溶媒に溶解させ、得られた溶液に金属粉末及び炭素材料粉末のうち少なくとも一方の導電性粉末を分散させ、得られたスラリーを少なくとも導電性基板露出部に塗布した後、乾燥させることにより、少なくとも導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆する。

【0026】前述した(a)の方法によると、スラリーに溶媒が含まれていないため、溶媒を蒸発させるための乾燥工程をなくすることができる。このため、補強材の形成を簡単に行うことができると共に、残留した溶媒による副反応の問題を解消することができる。

【0027】補強材に含有される樹脂は、アミノ基とニトロ基を持たないものが望ましい。アミノ基またはニトロ基を有する樹脂は、副反応を生じ易く、自己放電を助長する恐れがあるからである。また、樹脂は、水に不溶で、強アルカリに対して耐久性を有し、さらにアルカリ性水溶液に膨潤し難いことが好ましい。樹脂の種類としては、熱可塑性、熱硬化性を挙げることができる。熱可塑

性樹脂としては、固形パラフィン、低密度ポリエチレンが望ましい。さらに、熱可塑性樹脂の融点は、低い方が望ましい。一方、熱硬化性樹脂としては、フェノール系エポキシ樹脂が好ましい。

【0028】導電性粉末の平均粒径 (D_{50}) は、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 未満の範囲内にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。平均粒径を $10\mu\text{m}$ 未満にすると、補強材と導電性基板との接触面積が不足して補強材と導電性基板との固定強度が低くなる恐れがある。一方、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以上にすると、導電性粉末の比表面積が不足して内部インピーダンスを十分に低くすることが困難になる可能性がある。平均粒径のさらに好ましい範囲は、 $20\sim 40\mu\text{m}$ である。

【0029】かかる正極は、例えば、以下に説明する方法で作製される。

【0030】(第1工程) 水酸化ニッケル含有粒子、結着剤及び水を含むペーストを調製し、三次元構造の導電性基板にこのペーストを充填した後、乾燥し、圧延することにより、三次元構造を持つ導電性基板に活物質含有合剤を保持させ、合剤保持基板を得る。

【0031】このペーストには、導電性材料を含有させることができる。前記導電性材料としては、例えば金属コバルト、コバルト化合物(例えば、 CoO のようなコバルト酸化物、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ のようなコバルト水酸化物)等を挙げることができる。前記導電材料としては、前述した種類の中から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。前記導電性材料は、粉末か、水酸化ニッケル含有粒子の表面を被覆する層状物の形態で前記ペースト中に添加することができる。前記ペーストには、表面が導電性材料で被覆された水酸化ニッケル含有粒子及び導電性材料の粉末の双方を添加しても良い。

【0032】水酸化ニッケル含有粒子の表面には、オキシ水酸化コバルト(CoOOH)を含む導電層を形成することができる。導電層を形成した場合、ペースト中に導電性材料を添加しなくても良い。

【0033】(第2工程) 合剤保持基板に保持されている活物質含有合剤の一部を除去し、合剤保持基板の両面に集電体溶接領域を形成する。

【0034】合剤の除去方法としては、例えば、超音波振動による除去が挙げられる。

【0035】(第3工程) 一方の集電体溶接領域に集電体を合剤保持領域から離し、前記集電体と前記合剤保持領域の間に導電性基板露出部を設けた状態で溶接する。

【0036】溶接方法としては、例えば、抵抗溶接を採用することができる。

【0037】導電性基板露出部を設けるのは、溶接の際、活物質含有合剤の存在の影響でスプラッシュが生じるのを回避するためである。

【0038】(第4工程) 少なくとも導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆することにより、正極を得る。

【0039】2) 負極

この負極としては、例えば、カドミウム電極、水素吸蔵合金電極を使用することができる。中でも、水素吸蔵合金を含むものを使用することが好ましい。

【0040】水素吸蔵合金を含む負極は、例えば、水素吸蔵合金粉末、導電材及び結着剤を水の存在下で混練することによりペーストを調製し、前記ペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、プレスを施すことにより作製される。

【0041】前記水素吸蔵合金としては、少なくとも希土類元素及びニッケルを含むものが好ましい。希土類元素には、1種類もしくは2種類以上を用いることができる。中でも、希土類元素としては、La、Pr、Ce、Nd及びSmから選ばれる1種以上の元素が好ましい。

【0042】少なくとも希土類元素及びニッケルを含む水素吸蔵合金としては、例えば、 LaNi_5 、 MmNi_5 (Mmはミッシュメタル)、 LmNi_5 (LmはLa富化したミッシュメタル)、これら合金のNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr及びBから選ばれる少なくとも1種の元素で置換した多元素系のものを挙げることができる。中でも、一般式 $\text{LmNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_t\text{Zr}_r$ (ただし、Lmは少なくとも1種類以上の希土類元素、原子比 v, w, x, y 及び z の合計値が $5, 0 \leq v+w+x+y+z \leq 5.4$ を示す)で表されるものを用いることが好ましい。特に、Lmは、Laを含むものが好ましい。中でも、La、Pr、Ce及びNdを含むものがよい。

【0043】前記水素吸蔵合金粉末の平均粒径は、 $20\sim 70\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。

【0044】前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール(PVA)、スチレンブタジエンゴム(SBR)等を挙げることができる。

【0045】前記導電材としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック等を用いることができる。

【0046】前記導電性基板としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、ニッケルネットなどの二次元基板等を挙げることができる。

【0047】3) セパレータ

このセパレータとしては、例えばポリアミド繊維製不織布、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布、またはこれらの不織布に親水性官能基を付与したものを挙げることができる。

【0048】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム(NaOH)と水酸化リチウム(LiOH)の混合液、水酸化カリウム(KOH)と LiOH の混合液、 KOH と LiOH と NaOH の混合液等を用いることができる。

【0049】以上説明した本発明に係るアルカリ二次電池は、三次元構造を持つ導電性基板と、前記導電性基板の一方の面に存在する集電体溶接領域と、前記導電性基板に少なくとも前記集電体溶接領域を除いて保持される活物質含有合剤と、前記集電体溶接領域に活物質含有合剤保持領域から離れた状態で溶接される集電体と、前記集電体と前記活物質含有合剤保持領域との間に存在する導電性基板露出部と、少なくとも前記導電性基板露出部を被覆する導電性の補強材とを含む正極を具備する。

【0050】このような二次電池によれば、集電体溶接領域を形成するための合剤除去により導電性基板にひび割れ等の損傷が生じていても、少なくとも導電性基板露出部が補強材で補強されているため、集電体と導電性基板との接続強度を向上することができ、電池の製造や落下等により集電体にテンションが加わった際に導電性基板の集電体溶接領域が千切れ、正極から集電体が外れてしまうのを回避することができる。

【0051】また、導電性基板露出部の電子伝導性を補強材により補うことができるため、正極の集電効率を向上することができ、電池の内部インピーダンスを低くすることができ、大電流放電特性を改善することができる。

【0052】さらに、活物質充填密度を向上させるために導電性基板の目付け量を 400 g/m^2 以下にすると、合剤除去による基板の損傷がより大きくなるが、少なくとも導電性基板露出部を導電性補強材で被覆することによって、導電性基板と集電体との接続強度の向上とインピーダンスの低下を図れるため、導電性基板と集電体との接続強度が高く、インピーダンスが低く、かつ高容量なアルカリ二次電池を実現することができる。

【0053】本発明に係る二次電池において、導電性粉末及び融解した熱可塑性樹脂を含むスラリーを少なくとも前記導電性基板露出部に塗布して前記補強材を形成することによって、補強材の形成を簡単に行うことができると共に、補強材による副反応を少なくすることができる。

【0054】本発明に係る二次電池において、前記補強材が、平均粒径(D_{50})が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の導電性粉末を含有することによって、補強材と導電性基板との固定強度並びに補強材の導電性の双方を満足することができる。

【0055】本発明に係るアルカリ二次電池の製造方法によれば、三次元構造を持つ導電性基板に活物質含有合剤を保持させて合剤保持基板を得る工程と、前記合剤保持基板の前記活物質含有合剤の一部を超音波振動により除去し、前記合剤保持基板の一方の面に集電体溶接領域を形成する工程と、前記集電体溶接領域に集電体を合剤保持領域から離し、前記集電体と前記合剤保持領域の間に導電性基板露出部を設けた状態で溶接する工程と、少なくとも前記導電性基板露出部を導電性の補強材で被覆

する工程とを具備する方法により正極を作製する。

【0056】このような製造方法によれば、内部インピーダンスが低く、かつ正極の導電性基板と集電体との接続強度が向上されたアルカリ二次電池を量産性良く製造することができる。

【0057】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0058】図1は、実施例1のアルカリ二次電池の正極における集電体溶接領域を示す斜視図で、図2は、実施例1のアルカリ二次電池の正極製造における集電体溶接工程を示す断面図で、図3は、実施例1のアルカリ二次電池の正極を示す正面図で、図4は、図3の正極を長手方向に沿って切断した際に得られる断面図で、図5は、実施例1のアルカリ二次電池を示す部分切欠斜視図である。

【0059】(実施例1)

＜ペースト式正極の作製＞水酸化ニッケル粉末90質量%及び一酸化コバルト粉末10質量%からなる混合粉体に、カルボキシメチルセルロース(CMC)3質量%及びポリテトラフルオロエチレン5質量%を添加し、これらに水45質量%添加して混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストを三次元構造の導電性基板として目付け量が 370 g/m^2 で、多孔度が96%のニッケル製発泡基板に充填し、乾燥した後、ロープレスして圧延成形することにより、活物質含有合剤が充填された導電性基板を得た。この合剤充填基板を所定の寸法に裁断した。

【0060】次いで、この合剤充填基板の一方の面側にホーンを配置し、他方の面側にアンビルを配置した。合剤充填基板にホーンにより超音波振動を加えて合剤を粉碎し、合剤の粉碎物をアンビルにより吸引する超音波振動除去で、合剤充填基板の長手方向側端部における $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の部分の表面及び内部に存在する合剤を除去し、図1に示すように、合剤保持基板の長手方向側端部の両面に $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の集電体溶接領域1a、1bを形成した。

【0061】次いで、図2に示すように、導電性基板6の一方の面側の集電体溶接領域1aに幅が3mmの帯状ニッケル板からなる集電体2を合剤保持領域3から1mm離して配置した。このように配置した結果、集電体2と合剤保持領域3との間に導電性基板露出部が設けられた。導電性基板露出部を設けるのは、抵抗溶接時のスプラッシュの発生を回避するためである。一対の溶接電極4a、4bを用意し、一方の溶接電極4aを集電体2側に配置し、かつ他方の溶接電極4bを導電性基板の他方の面側の集電体溶接領域1bに配置し、抵抗溶接を行った。

【0062】ひきつづき、平均粒径(D_{50})が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を、固形パラフィンのアセトン溶液

に分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに塗布し、乾燥させてアセトンを蒸発させることにより、図3、4に示すように導電性の補強層5を形成し、ペースト式正極を得た。

【0063】＜ペースト式水素吸蔵合金負極の作製＞水素吸蔵合金粉末100質量%に、ポリアクリル酸ナトリウム0.5質量%、カルボキシメチルセルロース(CMC)0.12質量%、ポリテトラフルオロエチレン1.5質量%及びカーボンブラック1質量%を添加し、水50質量%と共に混練することによりペーストを調製した。このペーストを導電性基板としてパンチドメタルの両面に塗布し、乾燥させた後、ローラプレスで圧延成形することにより、負極を作製した。

【0064】次いで、親水化処理が施されたポリオレフィン製不織布からなるセパレータを正極と負極の間に介在し、渦巻き状に捲回することにより、電極群を作製した。このような電極群を負極端子を兼ねる有底円筒状の金属製容器内に収納した。次いで、前記容器内にKOHを主体とするアルカリ電解液を注入し、封口処理等を実施することにより、図5に示す構造を有し、AAAサイズの円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0065】すなわち、有底円筒状の容器11内には、正極12とセパレータ13と負極14とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群15が収納されている。前記負極14は、前記電極群15の最外周に配置されて前記容器11と電氣的に接触している。アルカリ電解液は、前記容器11内に收容されている。中央に孔16を有する円形の封口板17は、前記容器11の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット18は、前記封口板17の周縁と前記容器11の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器11に前記封口板17を前記ガスケット18を介して気密に固定している。正極タブ2の先端は、前記封口板17の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子19は、前記封口板17上に前記孔16を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁20は、前記封口板17と前記正極端子19で囲まれた空間内に前記孔16を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板21は、前記正極端子19上に前記正極端子19の突起部がその押え板21の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ22は、前記押え板21の周縁、前記容器11の側面及び前記容器11の底部周縁を被覆している。

【0066】(実施例2～4)導電性の補強層に含有される導電性粉末を平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ の銅粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のニッケル粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のカーボンブラック粉末に変更すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様

な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0067】(実施例5)以下に説明する方法で導電性の補強層を形成すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0068】すなわち、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を、融解した固形パラフィンに分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに塗布し、常温雰囲気放置することにより固体状に変換し、導電性の補強層を形成した。

【0069】(実施例6～8)導電性の補強層に含有される導電性粉末を平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ の銅粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のニッケル粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のカーボンブラック粉末に変更すること以外は、前述した実施例5で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0070】(実施例9)以下に説明する方法で導電性の補強層を形成すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0071】すなわち、溶剤としてビスフェノールA90重量部及び硬化剤として変性脂肪族ポリアミン10重量部からなる溶液に、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに塗布し、 25°C 、湿度30%の恒温で一昼夜乾燥させることにより、フェノール系エポキシ樹脂及びアルミニウム粒子を含有する導電性の補強層を形成した。

【0072】(実施例10～12)導電性の補強層に含有される導電性粉末を平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ の銅粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のニッケル粉末、平均粒径(D_{50})が $10\mu\text{m}$ のカーボンブラック粉末に変更すること以外は、前述した実施例9で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0073】(実施例13)以下に説明する方法で導電性の補強層を形成すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0074】すなわち、溶融したPb-Sn合金を導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに塗布し、導電性の補強層を形成した。

【0075】(実施例14)以下に説明する方法で導電性の補強層を形成すること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0076】すなわち、平均粒径(D_{50})が $50\mu\text{m}$ のアルミニウム粉末を、融解した固形パラフィンに分散させ、スラリーを調製した。得られたスラリーを導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに塗布し、常温雰囲気

に放置することにより固体状に変換し、導電性の補強層を形成した。

【0077】(実施例15~17) 導電性の補強層に含まれる導電性粉末を平均粒径(D_{50})が $50\mu\text{m}$ の銅粉末、平均粒径(D_{50})が $50\mu\text{m}$ のニッケル粉末、平均粒径(D_{50})が $50\mu\text{m}$ のカーボンブラック粉末に変更すること以外は、前述した実施例14で説明したのと同様な構成の円筒形ニッケル水素二次電池を製造した。

【0078】(比較例) 導電性基板露出部及び集電体溶接領域1bに導電性補強層を形成しないこと以外は、前述した実施例1で説明したのと同様な構成の円筒形ニ

ケル水素二次電池を製造した。

【0079】得られた実施例1~17及び比較例の二次電池について、 $0\pm 2^\circ\text{C}$ で150%充電後のインピーダンスを測定し、その結果を下記表1に示す。

【0080】また、実施例1~17及び比較例の正極について、集電体の先端を引っ張り、集電体溶接領域が千切れて正極から集電体が外れた際の引っ張り力(集電体の引っ張り強度)を測定し、その結果を下記表1に示す。

【0081】

【表1】

	導電性粉末 の種類	分散媒	引っ張り強度 (N)	インピーダンス ($\text{m}\Omega$)
実施例1	アルミニウム	固形パラフィン/アセトン	15	23
実施例2	銅	固形パラフィン/アセトン	16	21
実施例3	ニッケル	固形パラフィン/アセトン	16	21
実施例4	カーボンブラック	固形パラフィン/アセトン	16	22
実施例5	アルミニウム	固形パラフィン	14	24
実施例6	銅	固形パラフィン	15	23
実施例7	ニッケル	固形パラフィン	14	22
実施例8	カーボンブラック	固形パラフィン	14	24
実施例9	アルミニウム	フェノール系エポキシ樹脂	20	22
実施例10	銅	フェノール系エポキシ樹脂	20	24
実施例11	ニッケル	フェノール系エポキシ樹脂	19	23
実施例12	カーボンブラック	フェノール系エポキシ樹脂	18	23
実施例13	ハンダ	なし	18	19
実施例14	アルミニウム	固形パラフィン	14	26
実施例15	銅	固形パラフィン	13	26
実施例16	ニッケル	固形パラフィン	14	27
実施例17	カーボンブラック	固形パラフィン	12	30
比較例	無添加	なし	8	27

【0082】表1から明らかなように、実施例1~17の二次電池は、正極における集電体の引っ張り強度が比較例に比べて高いことがわかる。特に、平均粒径

(D_{50})が $10\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 未満の導電性粉末を含む補強材を用いる実施例1~12の二次電池と、ハンダを含む補強材を用いる実施例13の二次電池は、インピーダンスを比較例に比べて低くできることがわかる。

【0083】なお、前述した実施例においては、円筒形アルカリ二次電池に適用した例を説明したが、本発明に係る電池はこのような構造に限定されない。例えば、正極と負極と前記正極及び前記負極の間に配置されるセパレータとを含む積層物が有底矩形筒状の容器内に収納された構成の角形アルカリ二次電池にも同様に適用できる。

【0084】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るアルカリ二次電池及びその製造方法によれば、正極の導電性基板に集電体を溶接する方式における導電性基板と集電体との接続強度を向上することができ、高容量化を図ることができる等の顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のアルカリ二次電池の正極における集電体溶接領域を示す斜視図。

【図2】実施例1のアルカリ二次電池の正極製造における集電体溶接工程を示す断面図。

【図3】実施例1のアルカリ二次電池の正極を示す正面図。

【図4】図3の正極を長手方向に沿って切断した際に得られる断面図。

【図5】実施例1のアルカリ二次電池を示す部分切欠斜視図。

【図6】従来のアルカリ二次電池に含まれる正極を示す平面図。

【図7】図6の正極を長手方向に沿って切断した際に得られる断面図。

【図8】図6の正極が持つ問題点を説明するための模式図。

【符号の説明】

1a、1b 集電体溶接領域、

2 集電体、

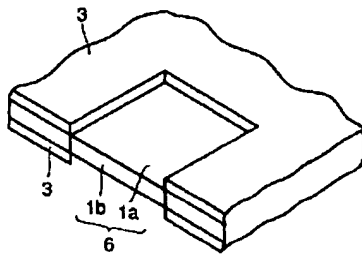
3 合剤保持領域、

4a、4b 溶接電極

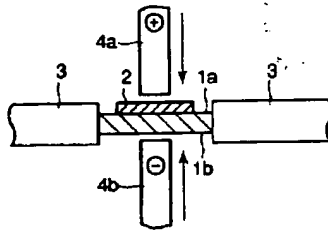
5…導電性の補強層、
6…導電性基板、
11…容器、
12…正極、
13…負極、

14…セパレータ、
15…電極群、
17…封口板、
18…絶縁ガスケット。

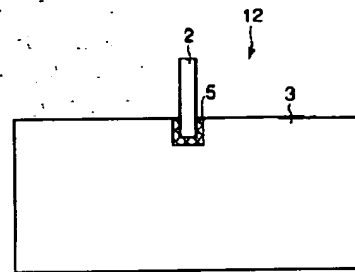
【図1】



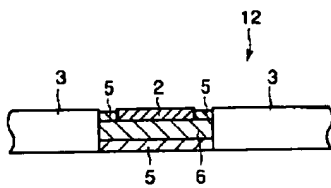
【図2】



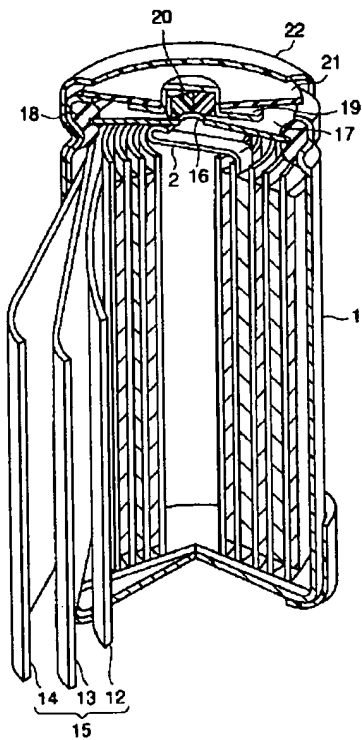
【図3】



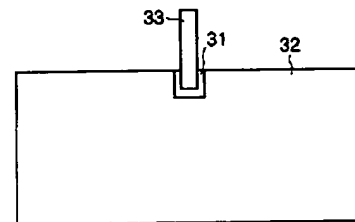
【図4】



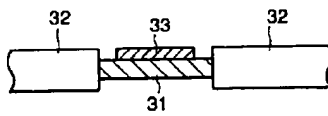
【図5】



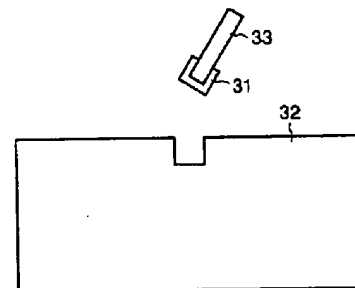
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H022 AA04 AA18 BB11 BB21 BB22
CC02 CC17 CC30 EE03 EE06
5H028 BB02 BB03 BB05 CC05 CC07
CC10 CC12 EE01 EE04 EE06
EE10
5H050 BA13 BA14 CA03 CB16 DA02
DA10 EA02 EA03 EA04 EA08
EA09 EA10 EA23 FA05 FA17
GA07 GA12 GA22

THIS PAGE BLANK (USPTO)